

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-162645

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

B29C 45/14
B29C 65/02
C08J 7/00
C08J 7/04
C08K 3/06
C08K 5/00
C08L 9/00
C08L 61/06
// C08J 5/12
B29K 21:00
B29K 77:00

(21)Application number : 11-348876 (71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

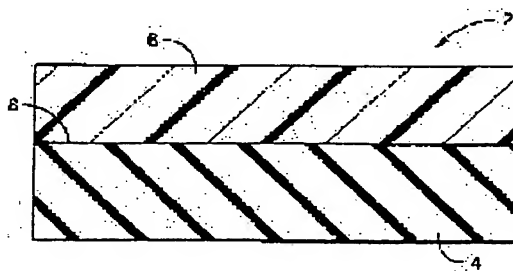
(22)Date of filing : 08.12.1999 (72)Inventor : SUZUKI JIYUNICHIROU
SHINOHARA KOJI
ITO HIROAKI
TAGUCHI TAKEHIKO

(54) RUBBER/POLYAMIDE COMPOSITE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a rubber/polyamide composite by integrally bonding and fixing a rubber and a polyamide strongly without interposing an adhesive between them.

SOLUTION: After a vulcanized molded article 4 having a desired shape is obtained from a rubber composition which is prepared by compounding a phenol resin with a diene rubber used as a rubber component along with sulfur, surface modifying treatment is applied to the molded article 4 and a predetermined polyamide is brought into contact with the treated surface 8 of the molded article in a molten state to form a rubber/polyamide composite 2 wherein the rubber 4 and the polyamide 6 are integrally bonded and fixed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-162645

(P2001-162645A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 2 9 C 45/14		B 2 9 C 45/14	4 F 0 0 6
65/02		65/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 7/00	CEQ	C 0 8 J 7/00	4 F 0 7 3
	3 0 3		4 F 2 0 6
	3 0 4		4 F 2 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-348876

(22) 出願日 平成11年12月8日 (1999.12.8)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目1番地

(72) 発明者 鈴木 淳一郎

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工

業株式会社内

(72) 発明者 篠原 幸司

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工

業株式会社内

(74) 代理人 100078190

弁理士 中島 三千雄 (外2名)

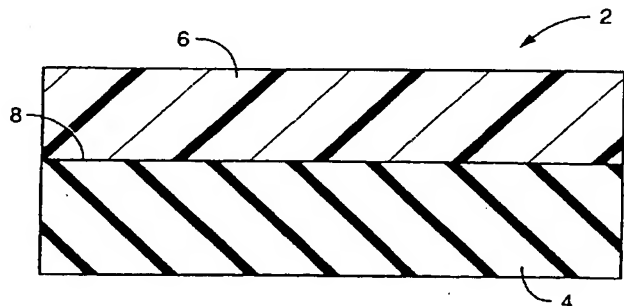
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム・ポリアミド複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着せしめられてなるゴム・ポリアミド複合体の製造方法にして、ゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を介在せしめることなく、強固に接合・固着せしめることの出来る方法を提供する。

【解決手段】 ゴム成分としてジエン系ゴムを用い、これに、硫黄と共にフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物から、所望形状の加硫成形品4を得た後、表面改質処理を施し、更にその処理された表面8に対して、所定のポリアミドを熔融状態にて接触せしめることにより、それらゴム4とポリアミド6とが一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体2を形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム成分としてジエン系ゴムを用い、これに、硫黄と共にフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物から、所望形状の加硫成形品を得た後、表面改質処理を施し、更にその処理された表面に対して、所定のポリアミドを熔融状態にて接触せしめることにより、それらゴムとポリアミドとを一体的に接合・固着せしめることを特徴とするゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項2】 前記フェノール樹脂が、前記ジエン系ゴムの100重量部に対して、1～20重量部の割合において用いられる請求項1記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項3】 前記ゴム組成物が、更にメチレン供与体を含んでいる請求項1又は請求項2記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項4】 前記表面改質処理が、紫外線照射処理、プラズマ処理、コロナ放電処理、又はプラズマジェット処理である請求項1乃至請求項3の何れかに記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項5】 前記紫外線照射処理が、300nm以下のピークの波長を有する低圧紫外線ランプを用いて実施される請求項4記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項6】 前記加硫成形品の表面改質処理された表面上に、前記ポリアミドが射出成形せしめられる請求項1乃至請求項5の何れかに記載のゴム・ポリアミド複合体の製造方法。

【請求項7】 ゴム成分としてジエン系ゴムを用い、これに、硫黄と共にフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物から得られた所望形状の加硫成形品の表面改質処理表面上に、所定のポリアミドが熔融状態にて接触せしめられて、それらゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着されていることを特徴とするゴム・ポリアミド複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、ゴム・ポリアミド複合体及びその製造方法に係り、特に、ゴム・ポリアミド複合体を構成するゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を介在せしめることなく、強固に一体的に接合・固着するこ

材の代わりに樹脂製支持部材をゴムに取り付けてなるゴム・樹脂複合型の防振ゴム等が、それである。また、最近では、携帯電話といった防水性の要求される電化製品等において、互いに組み付けられた複数の樹脂部材間をゴム部材にてシールせしめてなる筐体部分としても、かかるゴム・樹脂複合体が使用されている。

【0003】ところで、そのようなゴム・樹脂複合体を製造するに際しては、一般に、先ず、所定の樹脂を用いて、複合体の樹脂部分としての樹脂成形品を形成し、次いで、その得られた樹脂成形品の所定表面に適当な接着剤を塗布せしめた後、かかる接着剤塗布面上に、複合体のゴム部分を与える未加硫のゴム組成物を成形せしめ、更にそれを加硫接着せしめる手法や、予め未加硫ゴム組成物の加硫成形により形成された複合体のゴム部分としての加硫ゴムの所定表面に、接着剤を塗布せしめた後、その塗布面上において、所定の樹脂を成形せしめて複合体の樹脂部分を形成すると同時に、それを加硫ゴムに接着せしめる手法が、ゴムと樹脂とを十分な接合力乃至は接着力をもって相互に接合・固着せしめることが出来るという理由から、従来より広く用いられてきている。

【0004】しかしながら、このようなゴム・樹脂複合体の形成手法では、通常、前記接着剤として、有機溶剤型のものが用いられることとなるところから、かかる接着剤から生じる有機溶剤のガスによって、作業環境が著しく悪化し、それにより、作業者の安全性が大きく損なわれることとなったり、また、そのような接着剤を樹脂成形品の表面上において均一に塗布するには、接着剤の調製に際して、溶剤中における接着成分濃度について細心の注意を払うと共に、塗布工程において、その作業時間や作業環境温度等の作業条件を厳しく管理する必要があり、更には溶剤の乾燥工程における作業条件についても細かな管理が要求されることとなるために、接着剤の塗布に係る一連の作業が極めて面倒なものとなり、従って、生産性の低下を招来するといった問題があった。

【0005】このため、そのような問題に対処するべく、接着剤を使用することなく、ゴムと樹脂とを良好に接合せしめる各種の手法が、これまでに、明らかにされてきている。

【0006】例えば、欧州特許第344427号明細書においては、脂肪族のポリアミドを30重量%以上の割

【0002】

【背景技術】従来から、所定のゴムと樹脂とが一体的に接合せしめられて、固着されてなるゴム・樹脂複合体は、各種の分野において、広く用いられてきており、例えば、管状のゴムと樹脂とが互いに積層形成されてなるゴム・樹脂複合ホースや、ゴムホースと樹脂コネクタ、或いは樹脂ホースとゴムジョイントとの一体複合製品の他、近年、軽量化や低コスト化を有利に図り得る防振ゴムとして注目されてきている、これまでの金属製支持部

に配合せしめてなるゴム組成物とを、加硫接着により互いに接合せしめる手法が提案されている。また、特開平7-11013号公報においては、ポリアミドを30重量%以上の割合において含有する樹脂を用いて、樹脂成形品を形成する一方、各種ゴム成分に対して特定のシラン化合物と加硫剤としての過酸化剤とを配合せしめてなるゴム組成物（ゴムコンパウンド）を、先に得られた樹脂成形品に圧着せしめ、そして加硫接着せしめること

により、ゴム・ポリアミド複合体を形成する技術が明らかにされている。更に、特開平8-72203号公報には、所定の樹脂に対して適当な表面改質処理を施す一方、その処理表面上において、所定のゴム成分に、アルコキシシラン化合物を添加、配合せしめてなるゴム組成物の未加硫物を積層し、そして加硫せしめることにより、目的とするゴム・樹脂積層体を形成する手法が提案されている。

【0007】しかしながら、本発明者らが検討したところ、上記の明細書や公報に記載の手法にあっては、その何れもが、得られる複合体（積層体）において、ある程度の接合力を実現することは出来るものの、それは、実用上において、未だ充分であるとは言えないものであるという、知見を得たのである。

【0008】

【解決課題】かかる状況下、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、ゴム材料の中でも、天然ゴムや、ブタジエン等の如きジオレフィンモノマーの重合、若しくはジオレフィンモノマーと他のモノマーとの共重合により得られる合成ゴムといった、所謂、ジエン系ゴムに、硫黄とフェノール樹脂とを共に配合せしめてなるゴム組成物を用いて、加硫ゴム成形品を形成すると共に、その得られたゴム成形品に対して、適当な表面改質処理を施した後、かかるゴム成形品の処理表面に対して、熔融状態と為した所定のポリアミドを接触せしめることによって、そのポリアミドの硬化後において、それらポリアミドとゴム成形品とが高い接合力をもって接合・固着され得ることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0009】従って、本発明は、そのような知見に基づいて完成されたものであって、その解決課題とするところは、ゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着せしめられてなるゴム・ポリアミド複合体の製造方法にして、ゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を介在せしめることなく、互いに強固に接合・固着せしめることの出来る方法を提供することであり、また、本発明は、ゴムとポリアミドとが、接着剤を介することなく、強固に一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体を提供することも、また、その解決課題としている。

【0010】

【解決手段】そして、本発明にあっては、上記の如き課題を解決するために、ゴム成分としてジエン系ゴムを用い、これに、硫黄と共にフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物から、所望形状の加硫成形品を得た後、表面改質処理を施し、更にその処理された表面に対して、所定のポリアミドを熔融状態にて接触せしめることにより、それらゴムとポリアミドとを一体的に接合・固着せしめることを特徴とするゴム・ポリアミド複合体の製造方法を、その要旨とするものである。

【0011】すなわち、このような本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の製造方法にあっては、特定のゴム組

成物、具体的には、ゴム成分としてのジエン系ゴムに、硫黄とフェノール樹脂とを組み合わせ、必須の成分として配合せしめてなるゴム組成物を用いて、ゴム・ポリアミド複合体のゴム部分を与える加硫成形品を所望の形状において形成し、そして、その得られた加硫成形品の表面改質処理を実施した後において、かかる加硫成形品の処理表面に、熔融した状態のポリアミドを接触せしめるところに、格別顕著な特徴があるのであって、これにより、そのような操作後に硬化されるポリアミドと前記加硫成形品（ゴム）とにあっては、接着剤を何等介することなく、実用の上で有利な程度の接合力をもって、互いに接合・固着せしめられ得ることとなるのである。要するに、かかる本発明手法によれば、ゴムとポリアミドとが強固に一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体を、作業環境の悪化や生産性の低下等を何等惹起することなく、有利に且つ簡便に製造することが出来るという利点があるのである。

【0012】なお、かくの如き本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の製造方法における好ましい態様の一つによれば、前記フェノール樹脂は、前記ジエン系ゴムの100重量部に対して、1～20重量部の割合において用いられることが望ましく、それによって、ゴムにおける物性の低下や製造コストの高騰を効果的に防止しつつ、上述せる如き優れた接合性を有するゴム・ポリアミド複合体を一層有利に製造することが出来るのである。

【0013】また、本発明に従う製造手法における他の好ましい態様の一つによれば、前記ゴム組成物として、更にメチレン供与体を含んでなるものが有利に用いられるのである。

【0014】さらに、本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の製造手法における望ましい態様の一つによれば、前記加硫成形品の表面改質処理は、紫外線照射処理、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、又はプラズマジェット処理であることが好ましく、これによって、かかる表面改質処理を、より一層容易に且つ一段と効果的に行なうことが可能となる。なお、本発明において、前記表面改質処理としての紫外線照射処理は、有利には、300nm以下のピーク波長を有する低圧紫外線ランプを用いて実施されることが望ましく、以て、処理効率や処理効果が大幅に向上せしめられ得るのである。

【0015】そして、本発明手法の別の望ましい態様の一つによれば、前記加硫成形品の表面改質処理された表面上に、前記ポリアミド樹脂を射出成形せしめることによって、該加硫成形品の処理表面に対して、ポリアミドを接触せしめるようにする手法が、有利に採用される。このような本発明手法を採用すれば、かかるポリアミドの射出成形と同時に、加硫成形品（ゴム）に対して予備圧縮を加えることが出来るのであり、従って、かくの如き手法にあっては、ゴム・樹脂複合型防振ゴム等の如き、ゴムにおいて、耐久性の向上を目的とした予備圧縮

の必要とされるゴム・樹脂複合製品の製造において、特に有利に用いられ得るのである。

【0016】一方、本発明にあっては、ゴム成分としてジエン系ゴムを用い、これに、硫黄と共にフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物から得られた所望形状の加硫成形品の表面改質処理表面上に、所定のポリアミドが熔融状態にて接触せしめられて、それらゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着されていることを特徴とするゴム・ポリアミド複合体も、また、その要旨とするものである。

【0017】この本発明に従うゴム・ポリアミド複合体にあっては、ゴムとポリアミドとが一体的に接合・固着された構造をもって構成されるものであるが、本発明では、そのゴムが、ジエン系ゴムからなるゴム成分に、必須の2種類の成分、即ち、硫黄とフェノール樹脂とを組み合わせる配合せしめてなるゴム組成物を用いて形成された加硫成形品にて構成されていると共に、前記ポリアミドが、そのような加硫成形品（ゴム）の表面改質処理表面上に、熔融状態において接触せしめられ、以て接合・固着されているという大きな特徴によって、それら20 ゴムとポリアミドとが、接着剤を何等介することなく、互いに強固に接合・固着され得たものとなっているのであり、従って、このような本発明製品にあっては、防振ゴムやホース、電化製品用の筐体等の各種の分野において、有利に用いられ得るのである。

【0018】

【発明の実施の形態】ところで、上述の如き本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の基本的な積層構造の構成が、図1に示されているが、そこでは、ゴム・ポリアミド複合体2は、ゴム成分としてのジエン系ゴムに、特定30 の2種類の成分を必須の成分として配合せしめてなるゴム組成物にて形成された加硫ゴム成形体4と、所定のポリアミドからなるポリアミド成形体6とが、一体的に接合されて固着せしめられた構造をもって形成されている。そして、本発明にあっては、そのようなゴム・ポリアミド複合体2の形成手法に、大きな特徴を有しているのである。

【0019】すなわち、本発明においては、(1) 先ず、前記必須の2種類の成分として、硫黄とフェノール樹脂とを組み合わせ用い、それらをジエン系ゴムから40

成物を用いて、その成形・加硫操作により、所望の形状の加硫ゴム成形体4を形成し、(2) 次いで、かくして得られた加硫ゴム成形体4に対して、適当な表面改質処理を施した後、(3) その改質処理の施された加硫ゴム成形体4の処理表面8に対して、所定のポリアミドを熔融状態において接触せしめ、そしてそれを硬化させることにより、該処理表面8上に所望形状のポリアミド成形体6を形成せしめることによって、加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6とが一体的に接合・固着されてな

る、目的とするゴム・ポリアミド複合体2が形成されるのである。

【0020】なお、このような本発明における加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6との固着メカニズムについては、未だ充分に明らかにされてはいないのであるが、本発明に従って、上記せる如き(1)、(2)、

(3)の操作を順に実施することにより、目的とするゴム・ポリアミド複合体2を形成するようにすれば、加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6とを、接着剤を何等使用することなく、高い接合力をもって強固に相互固着せしめ得ることは、確かな事実であり、従って、そのようにして比較的容易に得られるゴム・ポリアミド複合体2にあっては、その形状を適宜に設定することにより、例えば、ゴム・樹脂複合型の防振ゴムやゴム・樹脂複合ホース、ゴムホースと樹脂コネクタ、若しくは樹脂ホースとゴムジョイントとの一体複合製品の他、携帯電話の如き電化製品等に用いられる防水性を備えた筐体部分等として、有利に用いられ得るのである。

【0021】ところで、かかる本発明に従うゴム・ポリアミド複合体2の加硫ゴム成形体4を与えるゴム組成物にあっては、前記せるように、そのゴム成分としてジエン系ゴムを含有するものであるが、このジエン系ゴムとしては、天然ゴム(NR)の他、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等といった2個のエチレン結合を有するジオレフィンモノマーの重合により、或いはそのようなジオレフィンモノマーと、それと共重合可能なモノマーとの共重合により得られる各種合成ゴム、例えば、ブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、スチレン・ブタジエンゴム(SB40 R)、ビニルピリジン・ブタジエンゴム(PBR)、アクリレート・ブタジエンゴム(ABR)、クロロブレンゴム(CR)、ニトリル・クロロブレンゴム(NCR)、スチレン・クロロブレンゴム(SCR)、ポリイソブレンゴム(IR)、ニトリル・イソブレンゴム(NIR)、スチレン・イソブレンゴム(SIR)、ブチルゴム(IIR)等の公知の各種のものを挙げることが出来、通常、ゴム・ポリアミド複合体2の用途等に応じて、それらの中から適当なものが選定されて、単独で或いはその複数を組み合わせて、用いられることとなる。

【0022】また、このようなジエン系ゴムに添加、配

する硫黄は、一般に、0.5～5重量部程度、適宜な量において用いられるものであるが、通常、その使用量としては、目的とするゴム・ポリアミド複合体2において所期の接合性が十分に確保され得るように、ジエン系ゴムの100重量部に対して、0.5～10重量部程度の割合となる量が、有利に採用されることがとなる。なお、本発明において、硫黄は、かかる量的範囲内であれば、その添加、配合方法が何等問われることはなく、例えば、ジエン系ゴムの加硫剤として配合さ

れる他、ジエン系ゴムの加硫を過酸化物加硫系において行なう場合における加硫促進剤として配合したり、或いは、熱により活性硫黄を解離、放出し得るチウラムポリスルフィド類やモルホリジスルフィド等の公知の硫黄供与剤を加硫剤として配合することにより、硫黄がゴム組成物中に添加せしめられるように為すことも、可能である。

【0023】一方、本発明に従うゴム組成物の必須成分として、上記の硫黄と共に、ジエン系ゴムに配合せしめられるフェノール樹脂とは、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン等の如きフェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類とを、酸触媒下乃至はアルカリ触媒下において反応させることにより得られる樹脂、或いはそれらを変性して得られる変性樹脂を意図するものである。そして、その具体的なものとしては、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-フルフラール樹脂、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂等を挙げることが出来、それらのうちの1種乃至は複数の混合物が用いられることとなる。

【0024】なお、このようなフェノール樹脂の使用量(配合量)としては、ゴム・ポリアミド複合体2に求められる接合性や用いるジエン系ゴムの種類等を考慮して、適宜に設定されるものであるが、一般に、フェノール樹脂は、ジエン系ゴムの100重量部に対して、1~20重量部の割合となるように、好適には2~10重量部の割合において用いられるのである。これは、フェノール樹脂の使用量が少なくなり過ぎると、最終的に得られるゴム・ポリアミド複合体2における接合性が大きく低下するようになるからであり、逆に、余りにも多い使用量にあっては、そのようなゴム組成物にて与えられる加硫ゴム成形体4において、その硬度が高くなり過ぎる等の、ゴム物性の悪化を惹起したり、また、コストアップの要因となるからである。

【0025】そして、本発明においては、上述の如き配合組成のゴム組成物に対して、更に、従来よりメチレン供与体として知られている各種の化合物を配合せしめることが、望ましいのである。即ち、かかるメチレン供与体は、フェノール樹脂における架橋反応を促進せしめて、フェノール樹脂を硬化させる働きを奏し得るものであって、本発明では、特に、ゴム組成物の調製に際し、前記フェノール樹脂としてノボラック系樹脂を使用する場合において、有利に用いられることとなる。

【0026】なお、この種のメチレン供与体としては、ヘキサメチレントトラミン、パラホルムアルデヒド、メラミン系樹脂等を例示することが出来、それらのうちの1種又は2種以上の混合物が用いられることとなるが、その使用量としては、通常、ゴム組成物中におけるフェノール樹脂の1重量部に対して、0.03~1重量部程度の割合となるように定められるのである。けだし、か

かる使用量が0.03重量部未満の場合には、その配合効果を十分に期待し得なくなるからであり、また一方、それが1重量部を超えると、それに見合うだけの効果が得られなくなるからである。

【0027】また、このようなメチレン供与体の他にも、加硫ゴム成形体4を与えるゴム組成物には、更に必要に応じて、公知の各種のゴム用配合剤、例えば、過酸化物や硫黄供与剤といった加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、カーボンブラック等の補強剤、オイル等の軟化剤、可塑剤、老化防止剤、安定剤、難燃剤等を、通常の量的範囲において適宜に配合せしめても、何等差し支えない。

【0028】そして、本発明にあっては、前記操作

(1)として、上述の如くして調製されたゴム組成物の未加硫物を用いて、それを所望の形状となるように成形せしめる一方、加硫せしめることにより、加硫ゴム成形体4が形成されることとなる。なお、そのような加硫ゴム成形体4の形成に際して用いられるゴム組成物の成形、加硫方法としては、一般的なゴムの加工において用いられている各種の手法が適宜に採用され得、例えば、押出成形やカレンダー加工等によりゴム組成物を成形せしめた後、時間をおいて又は連続して、かかるゴム組成物を直接加硫、間接加硫、かん加硫等により加硫せしめる手法や、圧縮成形加硫、トランスファー成形加硫、射出成形加硫の如きプレス加硫手法等が、有利に用いられる。また、ゴム組成物の加硫時における温度、時間等の加硫条件としては、対象とするゴム組成物の配合組成等を加味して、適宜に設定される。

【0029】次いで、本発明においては、前記の操作

(2)に従って、上記で得られた加硫ゴム成形体4の外表面に対する表面改質処理が、実施されるのである。

【0030】ここにおいて、かかる表面改質処理は、加硫ゴム成形体4における、少なくとも前記ポリアミド成形体6が接触せしめられる表面(8)に対して施されるものであって、従来よりエラストマーや樹脂といった高分子化合物の表面を改質せしめるに際して一般的に用いられている各種の手法にて、有利に行なわれ得るものであるが、本発明においては、特に、紫外線照射処理、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、又はプラズマジェット処理によって、加硫ゴム成形体4の表面を改質せしめることが好ましく、これにより、高い改質効果を有利に且つ容易に得ることが出来るのである。

【0031】なお、そのような表面改質処理として採用される紫外線照射処理は、従来と同様に、水銀ランプ、ハロゲンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザ等の紫外線を発し得る光源を備えた紫外線照射装置乃至は露光器を用いて、空気中において、或いは窒素ガス等の所定ガス雰囲気下において実施されるものであるが、有利には、紫外線照射装置(露光器)として、300nm以下のピーク波長を持つ紫外線を放射し得る低圧紫外線ラ

ンプを備えてなるものを用いて、加硫ゴム成形体4の処理を行なうことが、推奨されるのである。一般に、紫外線の波長が低ければ低い程、そのエネルギーが高くなることは、よく知られているところであり、従って、前記せる如きピーク波長を有する紫外線にて処理を行なえば、その処理効率や処理効果の大幅な向上が、有利に達成され得るからである。なお、このような紫外線照射処理における処理時間や温度、紫外線の強度、光源から加硫ゴム成形体4表面までの距離等の処理条件については、光源の種類に応じて、ゴム・ポリアミド複合体2に要求される接合性の程度、加硫ゴム成形体4を構成するゴム組成物の配合組成等を加味しつつ、通常の範囲内で、適宜に設定されることとなる。

【0032】また、前記プラズマ放電処理又はコロナ放電処理による加硫ゴム成形体4の表面改質処理に際しては、一般に、適当な放電処理装置を用いて、所定の気体雰囲気下、電極間においてプラズマ放電乃至はコロナ放電を発生させることによって、加硫ゴム成形体4の外表面を改質せしめる手法が、採用されるのであるが、これらの放電処理において、放電時間や放電に要する電力値(出力)等の処理条件は、採用する放電の種類に応じ、ゴム・ポリアミド複合体2に求められる接合性の程度、加硫ゴム成形体4を構成するゴム組成物の配合組成、用いる気体の種類等を考慮して、適宜に設定されることとなる。なお、このような放電処理において使用する気体としては、コロナ放電処理では、それが、大気圧下又は減圧下の何れにおいても実施され得るものであることから、空気、酸素ガス、窒素ガスの他、アルゴンガス等の不活性ガス等を用いることが出来る一方、プラズマ放電処理にあっては、通常、それが低圧雰囲気下で行なわれる必要があるものであることにより、放電処理装置として、真空容器とその内部に電極を有してなるものを用いて、その真空容器内を減圧せしめた後に、かかる容器内に所定気体を注入、充填した状態で実施されることとなるところから、一般に、そのような真空容器内に充填する気体としては、酸素ガス、窒素ガス、不活性ガス等が用いられることとなる。

【0033】さらに、前記表面改質処理としてのプラズマジェット処理は、放電等を利用して、所定の気体を電離・プラズマ化せしめつつ、かかるプラズマを加速し

体の種類の他に、求められる接合性の程度、加硫ゴム成形体4を構成するゴム組成物の配合組成等に応じて、適宜に設定される。

【0034】そして、本発明においては、上記に例示したものの中でも、好適には、空気中での処理が可能な紫外線照射処理、コロナ放電処理、又はプラズマジェット処理により、更に好適には、紫外線照射処理により、加硫ゴム成形体4の表面改質を行なうことが望ましく、これによって、生産性の大幅な向上と低コスト化とが有利に図られ得るのである。

【0035】一方、本発明に係るゴム・ポリアミド複合体2を構成するポリアミド成形体6は、前記した操作(3)に従って、上述の如くして改質せしめられた加硫ゴム成形体4の処理表面8に対して、熔融状態と為した所定のポリアミドを接触せしめて、硬化させることにより形成されるものであるが、本発明において、そのようなポリアミド成形体6を与える前記ポリアミドとしては、アミド結合(—CONH—)を繰り返し単位に持つ公知の各種のポリマーの中から、複合体2の用途に応じて、適宜なものが選定されて、単独で若しくは複数を組み合わせて用いられることとなるのである。

【0036】なお、かかるポリアミドとして採用されるポリマーとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 3-又は1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)、m-又はp-キシリレンジアミン等の如き脂肪族、脂環族又は芳香族ジアミンと、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の如き脂肪族、脂環族又は芳香族ジカルボン酸に代表される二塩基酸との重縮合により得られるポリマー；6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸の如きアミノカルボン酸の重縮合により得られる結晶性乃至は非結晶性ポリマー；ε-カプロラクタム、ω-ドデカラクタム等のラクタムの開環重合により得られるポリマー；共重合ポリアミド等が挙げられ、また、その具体的なものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12や、

公知の各種のプラズマジェット処理装置を用いて、そのノズルより噴射されたプラズマジェットを加硫ゴム成形体4の表面に吹き付けることにより、実施されるものである。そして、このようなプラズマジェット処理において使用される気体としては、空気、酸素ガス、窒素ガス、不活性ガス等を挙げることが出来、それらの中から、使用するプラズマジェット処理装置の種類等に応じて、適切なものが選定されることとなり、また、その処理条件としては、用いるプラズマジェット処理装置や気

体等、また、その種類や形状等に応じて、適宜に設定される。また、この種のリソグラフィ装置を用いて、公知の各種樹脂材料を配合せしめることも可能であり、更に、ポリアミドには、従来よりポリアミドの添加剤として知られているガラス繊維等を、適宜に配合することも出来る。

【0037】そして、このようなポリアミドを用いて、目的とする形状のポリアミド成形体6を形成するに際しては、例えば、加硫ゴム成形体4の処理表面8上に、加熱により熔融せしめたポリアミドを射出し、或いは押出

して、その熔融状態とされたポリアミドを該処理表面8に接触せしめる一方、所望の形状に成形せしめる手法の他、先ず、上記のポリアミドを用いて、目的とするポリアミド成形体6と略同形状のポリアミド成形物を、各種成形手法により形成せしめた後、その得られたポリアミド成形物の、少なくとも加硫ゴム成形体4に接触させる面を加熱し、熔融せしめて、かかる成形物を加硫ゴム成形体4の処理表面8上に重ね合わせ、更に必要に応じてプレスせしめる手法等を用いて、行なうことが出来る。従って、そのような成形操作の後、ポリアミド(成形物)を冷却により硬化させることによって、目的とするポリアミド成形体6が形成され、以て、かかるポリアミド成形体6と加硫ゴム成形体4とが一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体2が、形成されることとなるのである。

【0038】なお、本発明においては、上記したポリアミド成形体6の形成手法の中でも、加硫ゴム成形体4の処理表面8上において、ポリアミドを射出成形せしめる手法の採用が、特に推奨されるのである。かくの如く、ポリアミド成形体6の形成に射出成形を利用すれば、ポリアミドを加硫ゴム成形体4の処理表面8に接触させると同時に、かかるポリアミドを成形することが出来ると共に、射出圧力に基づいて、加硫ゴム成形体4に予備圧縮を加えることも出来るという利点があるのであって、それ故に、このような手法にあっては、ゴムの耐久性を上げるための予備圧縮が必要とされるゴム・樹脂複合型防振ゴム等としてのゴム・ポリアミド複合体(2)の製造において、特に好適に採用され得るのである。

【0039】従って、上述の如くして得られるゴム・ポリアミド複合体2にあっては、加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6とが、実用上充分となる接合力をもつて、強固に接合・固着され得たものとなるのであるが、そのような接合性は、加硫ゴム成形体4とポリアミド成形体6との間の接合界面に、接着剤を何等介在せしめることなく実現され得るものであるところから、このような本発明に従うゴム・ポリアミド複合体2の製造においては、作業環境が悪化して、作業者の安全性が損なわれるようなことが効果的に阻止乃至は解消され得ると共に、良好な生産性も、また、有利に実現することが出来るのである。

【0040】なお、本発明に従うゴム・ポリアミド複合体は、図1に示される如き形状のものに限定されるものでは決してなく、その用途に応じて、それを構成するゴム(加硫ゴム成形体4)及びポリアミド(ポリアミド成形体6)の形状を適宜に設定することにより、種々なる形状をもって形成され得るものであって、それ故に、かかる本発明製品にあっては、上記に例示したゴム・樹脂複合型防振ゴムを始めとする各種ゴム・樹脂複合製品として、有利に用いられ得るのである。

【0041】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

10 【0042】先ず、下記表1及び表2に示される如き各種配合組成に従って、未加硫のゴム組成物(No. 1~11)をそれぞれ調製、準備した。なお、かかるゴム組成物の調製に際して、ゴム成分としては、天然ゴム(NR)、又はスチレン・ブタジエンゴム(SBR)を用いた。また、フェノール樹脂としては、カシュー変性フェノール樹脂(住友ベークライト株式会社製スミライトレジン PRI2686)、オイル変性フェノール樹脂(住友ベークライト株式会社製スミライトレジン PRI3349)、レゾルシン系フェノール樹脂(住友化学株式会社製スミカノール 620)を用い、下記表中においては、それらを、それぞれフェノール樹脂■、■、■として示した。更に、メチレン供与体として、メラミン系樹脂(住友化学株式会社製スミカノール 507A)を用いる一方、加硫剤として、硫黄乃至は過酸化物たるジクミルパーオキシドを用いた。この他、加硫促進剤として、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(CBS)、又はベンゾチアゾリルジスルフィド(MBTS)を用いる一方、加硫促進助剤としては、亜鉛華及びステアリン酸を用い、更に、補強剤及び軟化剤としては、それぞ

20 30 40 50

【0043】次いで、ゴムとポリアミドとの接合性試験を行なうために、上記で得られた各種ゴム組成物(No. 1~11)に対応したゴム・ポリアミド複合体を、それぞれ作製した。

【0044】具体的には、先ず、各ゴム・ポリアミド複合体のゴム部分を与える加硫成形ゴムを、No. 1~11の各未加硫ゴム組成物を用いて、そのそれぞれを所定の円盤形状を有する金型内に導入し、160℃×20分の加硫条件下、プレス加硫せしめることにより、直径：36mmφ及び厚さ：6mmの円盤形状をもって、形成した。

【0045】次に、その得られた各加硫成形ゴム(No. 1~11)に対して、下記表1、2に示される如く、以下の処理方法A、B、Cの何れかに従って、表面改質処理を施した。

【0046】・処理方法A：紫外線照射処理

254nmのピーク波長を有する低圧紫外線ランプを備えた紫外線照射装置(センエン지니어リング株式会社製フォト・サーフェイス・プロセッサ)を用いて、その

照射装置におけるランプから2cm離れた位置に、処理対象の加硫成形ゴムを配置せしめた後、空気雰囲気下において、3分間の紫外線照射処理を行なった。

【0047】・処理方法B：プラズマ放電処理

ガラス製の真空容器内に平行平板電極（直径：150mmφ、電極間距離：55mm）を備えてなるプラズマ放電処理装置（日本アイ・ティ・エフ株式会社製）を用いて、その真空容器内における電極間の略中央となる位置に、処理すべき加硫成形ゴムを配置せしめた後、該真空容器内を減圧せしめる一方、かかる容器内にアルゴンガスを注入、充填せしめることにより、容器内圧力を約67Paと為した状態において、周波数：13.56MHz及び出力：100Wの処理条件を採用して、1分間、プラズマ放電処理を実施した。

【0048】・処理方法C：コロナ放電処理

電極間距離が10mmのワイヤー電極を有するコロナ放電処理装置（デンマーク：TANTEC社製）を用いて、かかる処理装置の電極間の略中央となる位置に処理対象たる加硫成形ゴムを配置せしめた状態において、空気雰囲気下、出力：850Wの条件を採用して、そのゴムに1分間のコロナ放電処理を施した。

【0049】そして、このようにして表面改質処理の施されたNo.1～11の加硫成形ゴム上に、ポリアミドとしてのナイロン66（宇部興産株式会社製 2020GC6）を溶融して、射出成形せしめることにより、図2の(a)に示される如き、ゴム(12)の両面全体に対して、互いに同一形状とされた一対のポリアミド(14, 14)が一体的に接合・固着されてなる略円柱形状のゴム・ポリアミド複合体（No.1～11）を作製した。ここで、No.1～9に係るゴム・ポリアミド複合体は、本発明に

従って作製されたものである。

【0050】そして、こうして得られた各種ゴム・ポリアミド複合体を用いて、接合性試験を行なった。この接合性試験においては、先ず、図2の(b)に示されるように、引張試験機（東洋精機株式会社製オートグラフ）に設けられた一対のチャック(16, 16)に、ゴム・ポリアミド複合体におけるポリアミド部分(14, 14)を固定した後、常温下において、下側チャックを位置固定せしめつつ、上側チャックを、毎分50mmの速度において下側チャックから隔離する方向（図中、矢印方向）に変位させることにより、ゴム・ポリアミド複合体に引張力を作用せしめて、その時に要した引張力

[N]を測定し、そしてその測定値の最大値(F[N])を求めて、それより、接合力(T[MPa])を、次式： $T=F/A$ （但し、A[mm²]は、ゴムの一方の面におけるポリアミドとの接合面積である）に従って算出し、その結果を下記表1及び表2において示した。なお、この引張操作は、ゴムが破断する、若しくはゴムとポリアミドとが接合界面において剥離するまで行なった。また、下記表1, 2において、前記接合力と共に併せ示した破壊状態とは、上述の引張操作を実施することにより生じた、「ゴムにおける破断」及び「ゴムとポリアミドとの接合界面における剥離」によるゴム・ポリアミド複合体の破壊状況のうち、「ゴムにおける破断」の占める割合[%]を示すものであって、例えば、それが100%であるということは、ゴムとポリアミドとの接合界面における剥離が何等発生しなかったものと、解することが出来る。

【0051】

〔表1〕

No.		1	2	3	4	5	6
配 合 組 成 入 重 量 部 V	NR	100	100	100	100	100	100
	フェノール樹脂①	2	5	10	10	10	—
	フェノール樹脂②	—	—	—	—	—	10
	硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	CBS	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	カーボンブラック	50	50	50	50	50	50
	パラフィン系 オイル	5	5	5	5	5	5
表面改質処理方法		A	A	A	B	C	A
接 合 性 試 験	接合力 〔MPa〕	5.8	5.7	5.6	5.6	5.6	5.5
	破壊状態 〔%〕	100	100	100	100	100	100

【0052】

〔表2〕

No.		7	8	9	10	11
配 合 組 成 入 重 量 部 分	NR	100	100	-	100	100
	SBR	-	-	100	-	-
	フェノール樹脂①	-	-	10	-	10
	フェノール樹脂②	4	4	-	-	-
	メラミン系樹脂	-	3	-	-	-
	硫黄	3.5	3.5	2	3.5	-
	過酸化物	-	-	-	-	2
	CBS	1	1	-	1	-
	MBTS	-	-	1.5	-	-
	亜鉛華	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	カーボンブラック	50	50	45	50	50
接 合 性 試 験	パラフィン系 オイル	5	5	5	5	5
	表面改質処理方法	A	A	A	A	A
	接合力 [MPa]	5.6	5.4	8.5	0	0
接 合 性 試 験	破壊状態 [%]	100	100	100	0	0

【0053】上記表1及び表2の結果からも明らかなよ 40 【0054】

合体にあつては、その何れも、ゴムとポリアミドとの間において、高い接合力が実現され得て、それらゴムとポリアミドとが互いに、非常に剥離され難いものとなっていることが、認められる。これに対して、No.10及びNo.11に係るゴム・ポリアミド複合体にあつては、それらのゴム部分が、フェノール樹脂乃至は硫黄を何等含有しないゴム組成物を用いて形成されているところから、双方共に、ゴムとポリアミドとの接合性において、極めて悪いものとなっていることが分かる。

ゴムとポリアミドとを、それらの間に接着剤を何等介在せしめることなく、実用の上で有効な高い接合力をもつて、相互に固着せしめることが出来るという特徴を發揮し得るものであつて、従つて、このような本発明手法によれば、ゴムとポリアミドとが強固に一体的に接合・固着されてなるゴム・ポリアミド複合体を、有利に且つ容易に製造することが出来るのである。

50 【0055】また、本発明に従うゴム・ポリアミド複合

体にあつては、ゴムとポリアミドとの接合界面において、優れた接合性を実現し得るものなのであつて、それ故に、このような本発明製品は、防振ゴムやホース、電化製品用筐体等の各種の分野において、有利に用いられ得るのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従うゴム・ポリアミド複合体の基本的な積層構造の構成を示す断面説明図である。

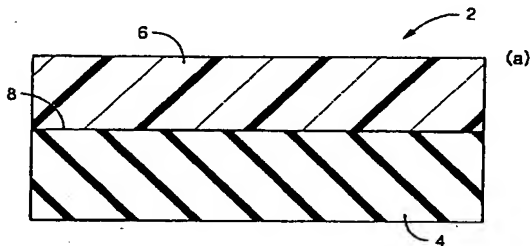
【図2】(a)は、実施例において作製したゴム・ポリ

アミド複合体を示す断面説明図であり、(b)は、(a)に示されるゴム・ポリアミド複合体を、実施例で用いた引張試験機のチャックに固定した状態を示す断面説明図である。

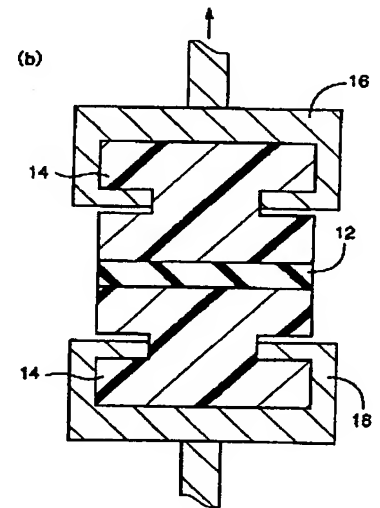
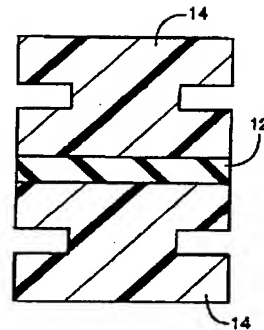
【符号の説明】

- 2 ゴム・ポリアミド複合体
- 4 加硫ゴム成形体
- 6 ポリアミド成形体
- 8 処理表面

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テマコード (参考)	
C 0 8 J	7/00	3 0 6	C 0 8 J	7/00	3 0 6 4 J 0 0 2
	7/04	C E Q		7/04	C E Q F
C 0 8 K	3/06		C 0 8 K	3/06	
	5/00			5/00	
C 0 8 L	9/00		C 0 8 L	9/00	
	61/06			61/06	
// C 0 8 J	5/12	C E Q	C 0 8 J	5/12	C E Q
B 2 9 K	21:00		B 2 9 K	21:00	
	77:00			77:00	

(72)発明者 伊藤 弘昭
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(72)発明者 田口 武彦
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

F ターム(参考) 4F006 AA04 AB38 BA05 CA04 EA03
4F071 AA11 AA12 AA12X AA13
AA22X AA41 AA71 AA76
AB03 AB04 AB18 AC08 AC09
AE02 AE03 AE04 AE17 AE20
AH03 AH19 BA09 BB13 BC03
BC04
4F073 AA01 BA20 BB01 BB09 CA01
CA21 CA45 CA62 CA63 CA65
CA69 HA12
4F206 AA29 AD05 AD27 JA07 JB12
JF05
4F211 AA29 AA37 AA46 AB22 AD05
AD27 AG03 TA01 TN82
4J002 AC011 AC021 AC051 AC061
AC071 AC081 AC091 BB181
CC032 CC042 CC052 CC062
CC183 DA047 EE016 EN046
FD010 FD147 FD150 FD203
FD206 GL00 GM00 GN00